



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Rautarikastepellettien pelkistyskokeen
herkkyysanalyysi – Lämpötilan vaikutus
pelkistymisnopeuteen**

Elina Sofia Karoliina Junttila

Prosessi- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2021

TIIVISTELMÄ

Rautarikastepellettien pelkistyskokeen herkkyysanalyysi – Lämpötilan vaikutus pelkistysnopeuteen

Sofia Junttila

Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 17 s.

Työn ohjaaja(t) yliopistolla: Eetu-Pekka Heikkinen, Tommi Kokkonen, Anne Hietava, Mikko Iljana

Työn tavoitteena oli tutkia, miten rautarikastepelletille suoritettavan pelkistyskokeen tuloksiin vaikuttavat mahdolliset poikkeamat koeolosuhteissa. Tässä työssä arvioitiin, kuinka mahdolliset lämpötilan muutokset vaikuttavat rautarikastepelletin pelkistysnopeuteen.

Työ tehtiin yhteistyössä SSAB:n Raahen terästehtaan kanssa. Työssä käytetyt valmiiksi analysoidut rautarikastepelletit toimitettiin SSAB:n Raahen terästehtaalta. Pelletit esikäsiteltiin magneettierottimella, koska kokeisiin haluttiin mahdollisimman ei-magneettisia pellettejä. Esikäsittelyn jälkeen valittiin vielä vähiten magnetiittia sisältävistä pelleteistä kokeissa käytettävät pelletit. Rautarikastepelleteistä valmistetaan rautaa masuuneissa, jotka ovat suuria tuotantolaitoksia. Suurin osa masuunissa valmistetusta raakaraudasta käytetään teräksen valmistukseen. Masuunit tuottavat raakarautaa pelkistysreaktioilla monta tonnia vuorokaudessa.

Työn kokeet suoritettiin Oulun yliopiston laboratoriossa olevalla TG-uunilla. Kokeissa käytettävien pellettien tuli olla kooltaan ja muodoltaan mahdollisimman identtisiä. Nämä pelletit valittiin pelleteistä, jotka olivat vähiten magnetiittisia. Työhön liittyen suoritettiin kolme pelkistyskoetta, joista ensimmäinen oli referenssikoe. Referenssikokeeseen verrattiin kahta seuraavaa koetta, joihin lämpötilaa muutettiin $+20\text{ °C:n}$ ja -20 °C:n verran.

Kokeiden tuloksista tehtiin kaksi kuvaajaa, joissa on esitetty massanmuutoskäyrät. Massanmuutoskäyrästä nähtiin lämpötilamuutos verrattuna referenssiajon massanmuutoskäyrään. Tulimme siihen tulokseen, että lämpötilanmuutoksella ei ole merkitystä rautarikastepelletin pelkistysnopeuteen. Lämpötilan nosto vaikutti jonkin verran tuloksiin.

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|--------------------------------------|----|
| TIIVISTELMÄ | 1 |
| SISÄLLYSLUETTELO..... | 2 |
| 1 JOHDANTO | 3 |
| 2 MASUUNIN TOIMINTA | 4 |
| 3 TUTKITTAVAT MATERIAALIT | 9 |
| 3.1 Materiaalin koostumus | 9 |
| 3.2 Näytteiden esikäsittely | 9 |
| 4 KOEJÄRJESTELYT | 10 |
| 4.1 Koelaitteisto | 10 |
| 4.2 Koesuoritus | 11 |
| 5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU..... | 13 |
| 6 YHTEENVETO | 16 |
| LÄHDELUETTELO..... | 17 |

1 JOHDANTO

Tämän työn aiheena on arvioida, miten rautarikastepelletille suoritettavan pelkistyskokeen tuloksiin vaikuttaa mahdolliset poikkeamat koeolosuhteissa. Tässä työssä tavoitteena on arvioida, kuinka mahdolliset lämpötilan muutokset vaikuttavat rautarikastepelletin pelkistysnopeuteen.

Tutkimus on tehty yhteistyössä SSAB:n Raahen terästehtaan kanssa. Tehtaalta toimitettiin erä rautarikastepellettejä, jotka olivat valmiiksi analysoituja tutkimusta varten. Erästä valittiin parhaiten sopivat pelletit käytettäväksi kokeissa, jotka suoritettiin Oulun Yliopiston laboratoriossa termovaa'alla ja TGA-ohjelmistolla.

Pelkistyskokeita tehtiin työssä kolmenlaisia. Ensimmäisessä kokeessa asetettiin lämpötilaksi vakiolämpötila, johon verrattiin seuraavia kahta koetta. Seuraavissa kokeissa lämpötilaa muutettiin. Kokeiden tarkoituksena oli tutkia -20 °C :n ja $+20\text{ °C}$:n lämpötilan muutoksen vaikutusta rautapellettien pelkistymiseen.

Kokeiden tuloksiksi oletettiin pieniä muutoksia rautapelletin massassa. Korkeamman lämpötilan oletetaan nopeuttavan rautapelletin pelkistymistä. Alemman lämpötilan tulisi vaikuttaa pelletin pelkistykseen negatiivisesti. Tuloksiksi saatiin kuvaajat, joissa on pelletin massan muutos ajanfunktiona kussakin kokeessa.

Aiheesta tehtiin myös toinen kandidaatintyö, jonka tavoitteena on arvioida kaasuatmosfäärin muutoksen vaikutusta rautarikastepellettien pelkistysnopeuteen. Kaasun virtausmäärää muutettiin referenssikokeeseen nähden suuremmaksi ja pienemmäksi.

2 MASUUNIN TOIMINTA

Masuunit ovat suuria tuotantolaitoksia, joissa rautamalmista valmistetaan raakarautaa. Suurin osa valmistetusta raakaraudasta käytetään teräksen valmistukseen. Masuunit tuottavat raakarautaa noin 12 000 tonnia vuorokaudessa ja suurimmat voivat olla 70 metriä korkeita ja niiden pesän halkaisija 15 metriä. (Metallinjalostajat ry, 2014)

Yleensä masuuni on noin 30 metriä korkea ja se on rakennettu teräslevystä. Kuvassa 1 on esitetty SSAB:n Raahen terästehtaan kaksi masuunia. Kuilu-uuni, joka toimii paineistettuna, on vuorattu tulenkestävillä tiilillä ja jäähdytyslaatoilla. Masuunin panoslaitteisto voi olla kelloton tai kellollinen ja ne on rakennettu paineen- ja kaasunpitäviksi. Näin estetään masuunikaasun karkaaminen panostuksen aikana. Kuilu kattaa suurimman osan masuuniuunista ja se liittyy alapäästään pesään, jonka alaosassa on rautareikä, josta rautaa lasketaan. Pesän yläosassa on kupariset, vesijäähdytteiset hormit, joiden kautta kuumennettu ilma johdetaan uuniin rengasputken välityksellä. (Metallinjalostajat ry, 2014)



Kuva 1. Raahen SSAB:n masuunit (Sipola, 2015)

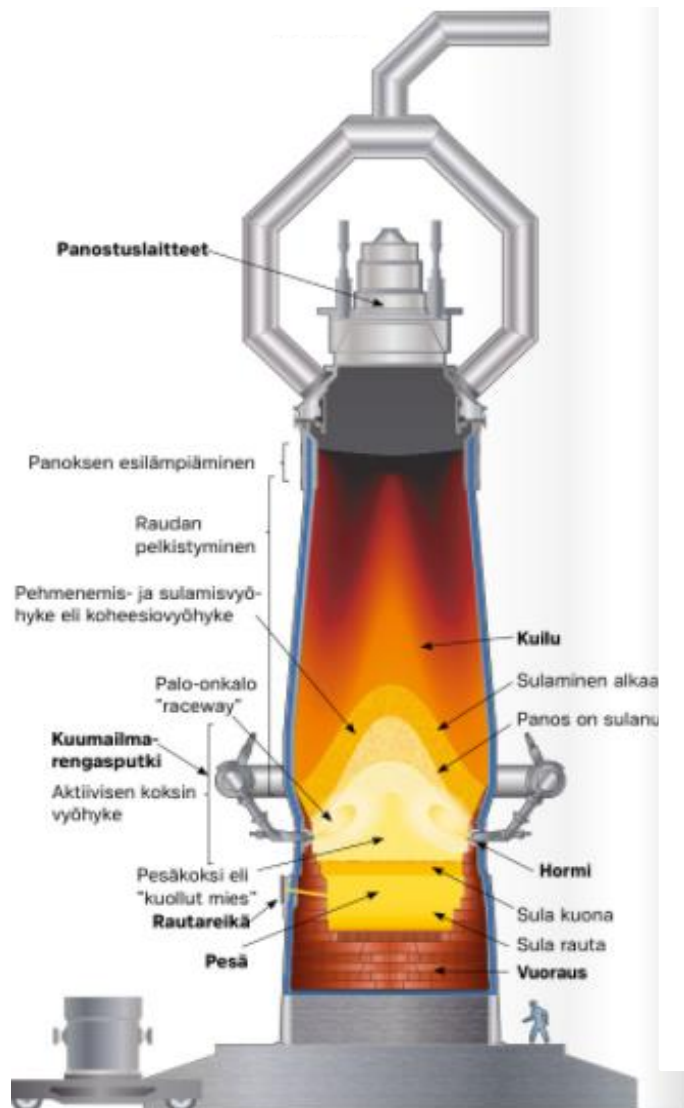
Masuunin yläosasta panostetaan rautaraaka-aineet sintterinä ja/tai pelletteinä ja joskus palamalmiina. Koksi, jota käytetään pelkistysaineena, panostetaan myös masuuniin yläkautta. Sintteri ja koksi panostetaan annoksina erillisinä kerroksina masuuniin sen jälkeen, kun ne on seulottu eri raekokoluokkiin. Polttoöljyllä, kivihiilellä, tervalla, maakaasulla tai muovilla voidaan korvata osa koksista eli kyseiset aineet osallistuvat pelkistykseen. Näitä aineita injektoidaan hormien kautta kuuman ilman kanssa, joka on hapella rikastettua. Raaka-aine sisältää myös kuonanmuodostajia, jotka ovat piin, kalsiumin, alumiinin ja magnesiumin oksideja. Yhden tonnin raakarautamäärän valmistukseen tarvittavat aineet nähdään Taulukosta 1. Masuuneissa, jotka käyttävät rautaraaka-aineenaan vain pellettejä, joudutaan käyttämään kuonan koostumuksen säätämiseksi kalkkikiveä. (Metallinjalostajat ry, 2014)

Taulukko 1. Yhden tonnin raakarautamäärän valmistukseen tarvittavat aineet (Metallinjalostajat ry, 2014).

| | |
|---|---------------------|
| Rautapanos (esim. pelletti, sintteri, palamalmi) | 1 300 kg |
| Kierrätysmateriaalia (esim. kierrätysteräs, briketti) | 200 kg |
| Koksia | 300 kg |
| Injektoitavia pelkistimiä (esim. hiilipöly, öljy, muovi) | 180 kg |
| Ilmaa | 930 Nm ³ |
| Happea | 75 Nm ³ |
| Jäähdytysvettä | 19 m ³ |

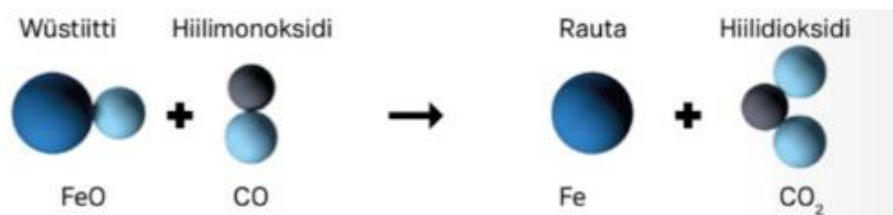
Raudan valmistuksessa rautaoksidaista poistetaan happi eli rautaoksidit pelkistetään. Tähän tarvitaan ainetta, joka erottaa hapen rautaoksidista. Kuvassa 2 esitetään rautaoksidien pelkistyminen masuunissa. Pelkistiminä eli hapen vastaanottajina masuunissa toimivat hiilimonoksidi, vety ja hiili, jotka syntyvät koksista ja muista

mahdollisista pelkistinaineista. Ne sitovat rautaoksidien hapen itseensä ja siirtävät sen kaasuun, jonka mukana happi kulkeutuu ulos masuunista. Koksi on masuunissa metallurgisen koksen muodossa ja se toimii pelkistimenä sekä energianlähteenä. Koksi sisältää hiiltä 90 m-% ja loput 10 m-% ovat epäpuhtausoksideja ja ne muodostavat tuhkaa koksen palamisreaktiossa. Koksen ja öljyn polttamista varten ilma kuumennetaan esikuumennimessa 1300 °C:een polttamalla masuunikaasuja. Esikuumennus on välttämätön masuuniprosessin lämpötalouden kannalta. Esikuumennettu ilma puhalletaan hormien kautta masuunin alaosaan ja sen sisältämä happi polttaa koksen hiilen hiilimonoksidiksi. Hapen polttaessa koksia, syntyy puhallusilman kosteudesta ja injektoidavista materiaaleista vetyä. (Metallinjalostajat ry, 2014)



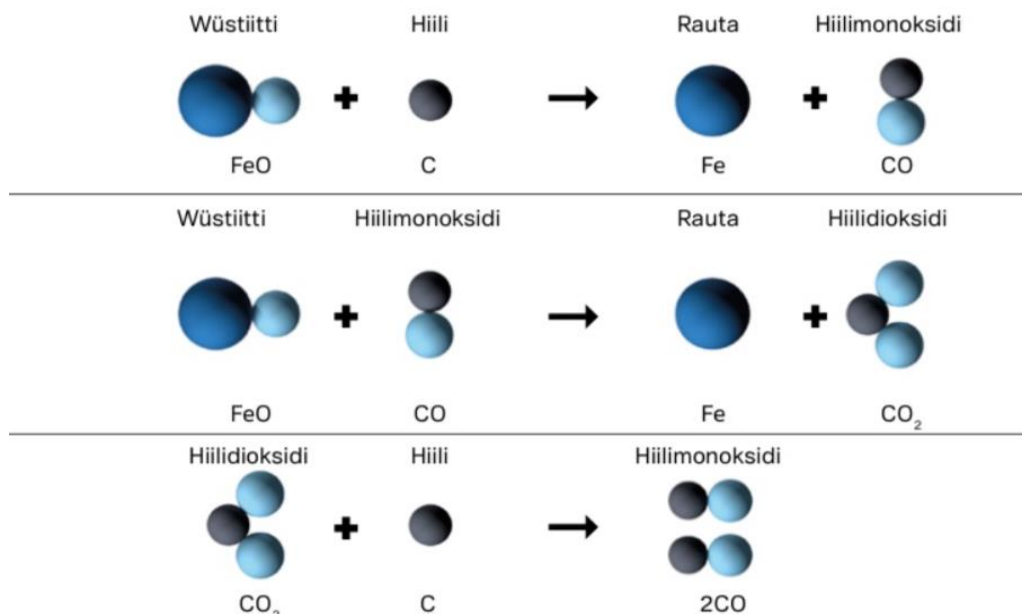
Kuva 2. Rautaoksidien pelkistyminen masuunissa (Metallinjalostajat ry, 2014).

Kuilun yläosassa ylöspäin virtaava hiilimonoksidi reagoi hematiitin ja magnetiitin kanssa, Hematiitti sekä magnetiitti pelkistyvät wüstiitiksi, joka pelkistyy osittain hiilimonoksidin vaikutuksesta raudaksi. Kuvassa 3 on esitetty hiilimonoksidilla tapahtuva pelkistysreaktio. Lämpötila tällä alueella on liian matala hiilen reagoimiseen suoraan rautaoksidien kanssa. Hiili ei suoraan ota osaa reaktioon, siksi hiilimonoksidilla pelkistystä kutsutaan epäsuoraksi pelkistykseksi.



Kuva 3. Pelkistys hiilimonoksidilla (Metallinjalostajat ry, 2014).

Koksin hiili alkaa osallistua reaktioihin kuilun alaosassa, kun lämpötila on yli 1000 °C. Hiili on suoraan yhteydessä rautaoksidiin tai välillisesti hiilimonoksidin avulla, sillä hiilimonoksidin ja wüstiitin reagoidessa syntyvä hiilidioksidi reagoi hiilen kanssa muodostaen hiilimonoksidia. Hiilellä suoraan tapahtuvalle pelkistykselle (hiilen pelkistäessä sulaan tai kuonaan liuenneita rautaoksidgeja) on tyypillistä suuri lämmöntarve. Hiilellä tapahtuvat pelkistysreaktiot nähdään Kuvasta 4. (Metallinjalostajat ry, 2014)



Kuva 4. Hiilellä pelkistäminen (Metallinjalostajat ry, 2014).

Lämpötilan ollessa 1450 °C pelkistynyt kiinteä rauta sulaa ja valuu masuunin pesään, jossa se hiilettyy valuessaan koksikerroksen läpi. Myös sivukiven pelkistyneet oksidit sulavat muodostaen koksia tuhkan ja kuonanmuodostajien kanssa kuonan. Kuona valuu alas masuunin pesään muodostaen kerroksen sulan raudan päälle ja sen tärkeä tehtävä onkin sitoa ei-toivotut oksidit ja rikki itseensä. Kuonan koostumus säädetään panoksessa lisäaineilla niin, että sulamislämpötila alenee ja muodostuu hyvin juokseva sula kuona. Kuonan koostumus on masuunin toiminnan kannalta tärkeä. (Metallinjalostajat ry, 2014)

Noin 1450 °C:n lämpöinen raakarauta lasketaan masuunista 6-12 kertaa vuorokaudessa. Pesän ollessa tyhjä, laskureikä suljetaan tulenkestävällä massalla. Reikä on kiinni vain 30 minuuttia laskujen välissä, siksi suurimmissa masuuneissa saattaakin olla neljä laskureikää, jolloin raudan lasku on jatkuvasti käynnissä masuunissa. Valmista sulaa raakarautaa käytetään pääasiassa teräksen valmistukseen. (Metallinjalostajat ry, 2014)

3 TUTKITTAVAT MATERIAALIT

3.1 Materiaalin koostumus

Taulukossa 2 on esitetty asiakasnäytteen (A1315441A) koostumustiedot massaprosentteina. Kyseistä näyte-erää käytettiin pelkistyskokeen analyysissä. Taulukkoon on kerätty materiaalin pääkomponentit, pois lukien ne komponentit, joiden prosentuaalinen osuus oli alle 0,01.

Taulukko 2. Materiaalin koostumus.

| MgO % | Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | CaO % | Ti % | V % | Fe % |
|----------|-------------------------------------|-----------------------|----------|---------|--------|---------|
| 1,30 | 0,338 | 1,84 | 0,430 | 0,173 | 0,146 | 66,83 |

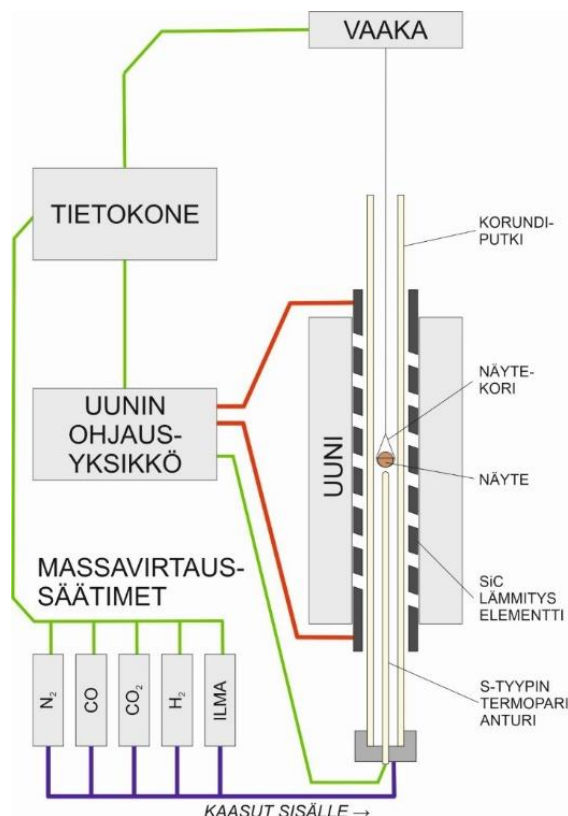
3.2 Näytteiden esikäsittely

Magneettierotus suoritettiin "Carpco Research & Engineering Co" -nimisen firman valmistamalla magneettierottimella. Laitteen asetusarvoksi asetettiin 5A, mikä tarkoittaa ”High-field” ja on puolet laitteen tehosta. Magneettileukojen väliin laitettiin noin 50 mm sisähalkaisijaltaan oleva akryyliputki, joka oli toisesta päästä suljettu. Tämän jälkeen putkea alettiin kääntämään 45 asteen kulmaan. Pelletin pysyessä tällöin paikallaan eikä valunut alas, arvioitiin pelletin olevan magneettinen. Jos taas pelletti valui alas, arvioitiin se ei-magneettiseksi. Ei-magneettisista pelleteistä lajiteltiin vielä kokeisiin sopivat pelletit (8 kpl) niin, että saatiin mahdollisimman samankokoiset pelletit kokeisiin.

4 KOEJÄRJESTELYT

4.1 Koelaitteisto

Koelaitteistoon kuuluivat termovaaka eli TG-uuni, TGA 2.0 -ohjelmisto (TGA = Thermogravimetric analysis), kaasupatterit (7 kpl; 2 x CO, 2 x CO₂, 2 x N₂, H₂), lämmönsäätöyksikkö ja analyysivaaka. Koelaitteisto on esitetty Kuvassa 5. Jokaiselle kokeelle tehtiin omat ajo-ohjelmat, jotka valittiin. Ohjelmisto keräsi myös datan kokeesta.



— Uunin kontrolliyksikön ja lämmityselementin väliset sähköjohdot

— Digitaaliset ja analogiset kommunikaatioyhteydet

— Massavirtaussäätimiltä uuniin johtavat putket

Kaasupulloja ei ole piirretty kuvaan.

Kuva 5. Koelaitteisto – TG-uuni (Tommi Kokkonen)

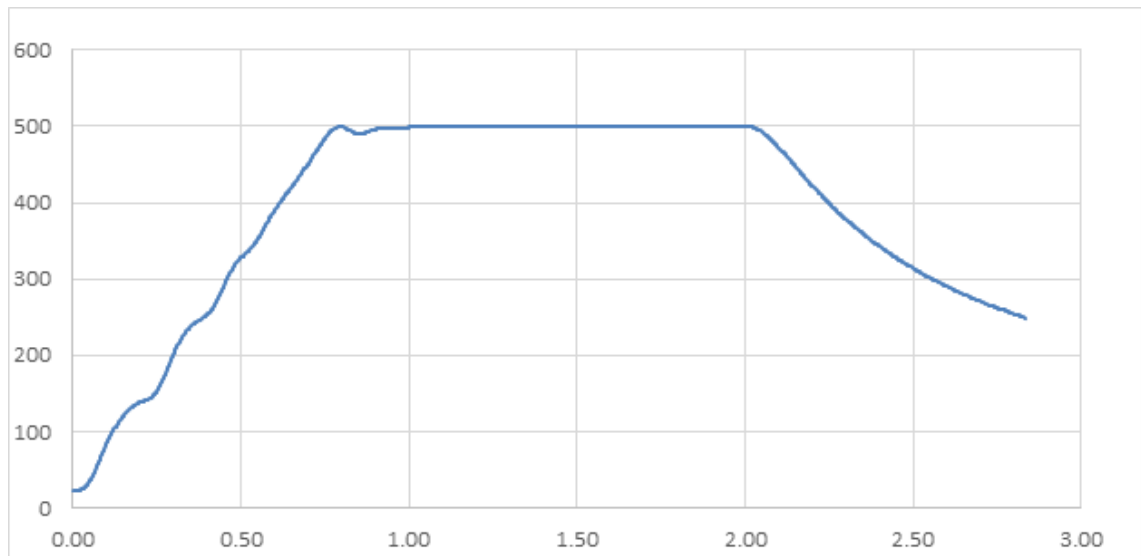
4.2 Kokeiden suoritus

Kokeissa käytettävät rautapelletit on esikäsitelty niin, että niistä oli valittu vähiten magnetiittia sisältävät pelletit käytettäväksi kokeissa. Näistä pelleteistä valittiin vielä silmämääräisesti kahdeksan rautapellettiä, jotka olivat massaltaan ja muodoltaan suurin piirtein samanlaisia. Kokeet suoritettiin näillä pelleteillä.

Kaasupatteristossa on kokeessa tarvittavat kaasut CO, CO₂, H₂, N₂. Kaasupullot avattiin ja virtaukset kytkettiin päälle. Tyhjä pelkistyskori laskettiin TG-uuniin ja uunin vaaka nollattiin TGA 2.0-ohjelman avulla. Kokeessa käytetty putki oli halkaisijaltaan 32 mm ja kaasuvirtaus kokeen aikana oli 1 l/min. Kyseinen kaasuvirtaus syötettiin ohjelmaan. 1 l/min virtausmäärä on laskettu vastaamaan SSAB:lla käytössä olevan LDT-kokeen 20 l/min virtausta 150 mm:n putkessa, josta saadaan n. 0,91 l/min (pyöristettynä 1,0 l/min) 32 mm:n putkelle. Sama virtaus asetettiin myös typen virtaukseksi ja muut virtaukset saavat tällöin arvon 0 l/min, jolloin typpivirtaus on 100 %. Typpi syrjäytti muut kaasut ja puhdisti uunin ennen kokeen aloittamista.

Jokaisessa kokeessa pelletti punnittiin analyysivaa'alla ja sen paino kirjattiin ylös. Pelletti asetettiin vastuslangasta tehtyyn pelkistyskoriin, joka laskettiin uuniin korundiputkea pitkin. Varmistettiin myös, ettei kori koske uunin seinämiin eikä lämpötila-anturiin. Kori asetettiin roikkumaan uunin yläpuolella olevasta vaa'asta tulevaan koukkuun. Näin saatiin vaaka punnitsemaan pellettiä koesuorituksen ajaksi. Korundiputken päälle asetettiin pienet metallilevyt, jotta välttyttiin mahdolliselta ylimääräiseltä kaasun takaisinvirtaukselta/ilmanvastukselta uunissa. Tämän jälkeen valittiin oikeat ajo-ohjelmat ja aloitettiin koe.

Kaikki kokeet tehtiin termovaa'alla (TG-uuni). Ohjelmisto suoritti referenssikokeen, jossa TG-uuni kuumensi näytteen huoneenlämpötilasta 500 °C:een typpiatmosfäärissä, jonka jälkeen se piti näytteen 15 minuutin ajan typpiatmosfäärissä 500 °C lämpötilassa. Kuvassa 6 on esitetty referenssikokeen lämpötilaramppi. Tämän jälkeen ohjelma vaihtoi typen tilalle pelkistyskaasun (20 % CO, 20 % CO₂, 2 % H₂, 58 % N₂) ja näytettä pidettiin tässä tilassa tunnin ajan. Näyte jäähdytettiin uunin mukana typpikaasussa 100 °C:een, jonka jälkeen jäähtynyt näyte punnittiin.



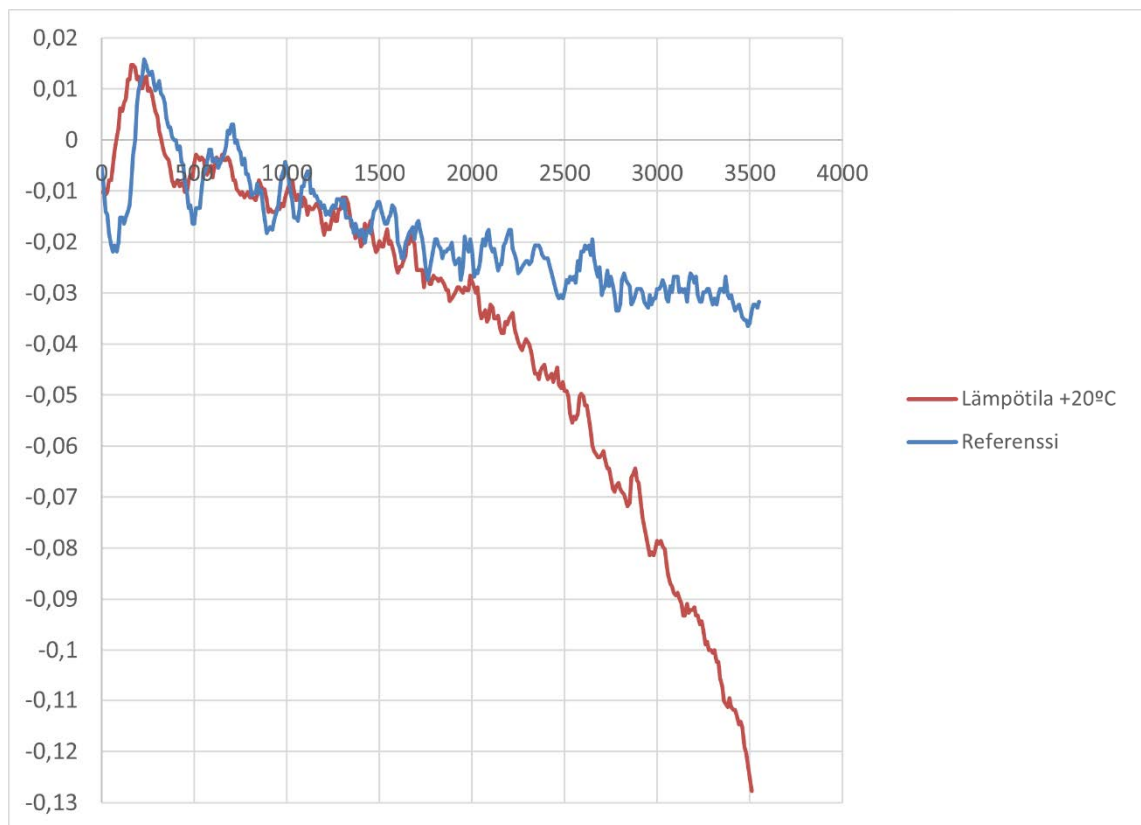
Kuva 6. Lämpötilaramppi.

Kahdessa muussa koesuorituksessa koejärjestelyt pysyivät muilta osin samanlaisina, mutta lämpötilaa muutettiin toiseen kokeeseen -20 °C ja kolmanteen $+20\text{ °C}$. Näin voitiin tutkia, miten lämpötilan muutos vaikuttaa, kun tuloksia verrataan referenssikokeen tulokseen. Jokaiseen kokeeseen ladattiin erikseen TGA 2.0-ohjelmaan kyseisen kokeen suorittava ajo-ohjelma.

5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Kokeiden tuloksista piirrettiin massanmuutoskäyrät, joista nähdään lämpötilamuutos verrattuna referenssiajon massanmuutoskäyrään.

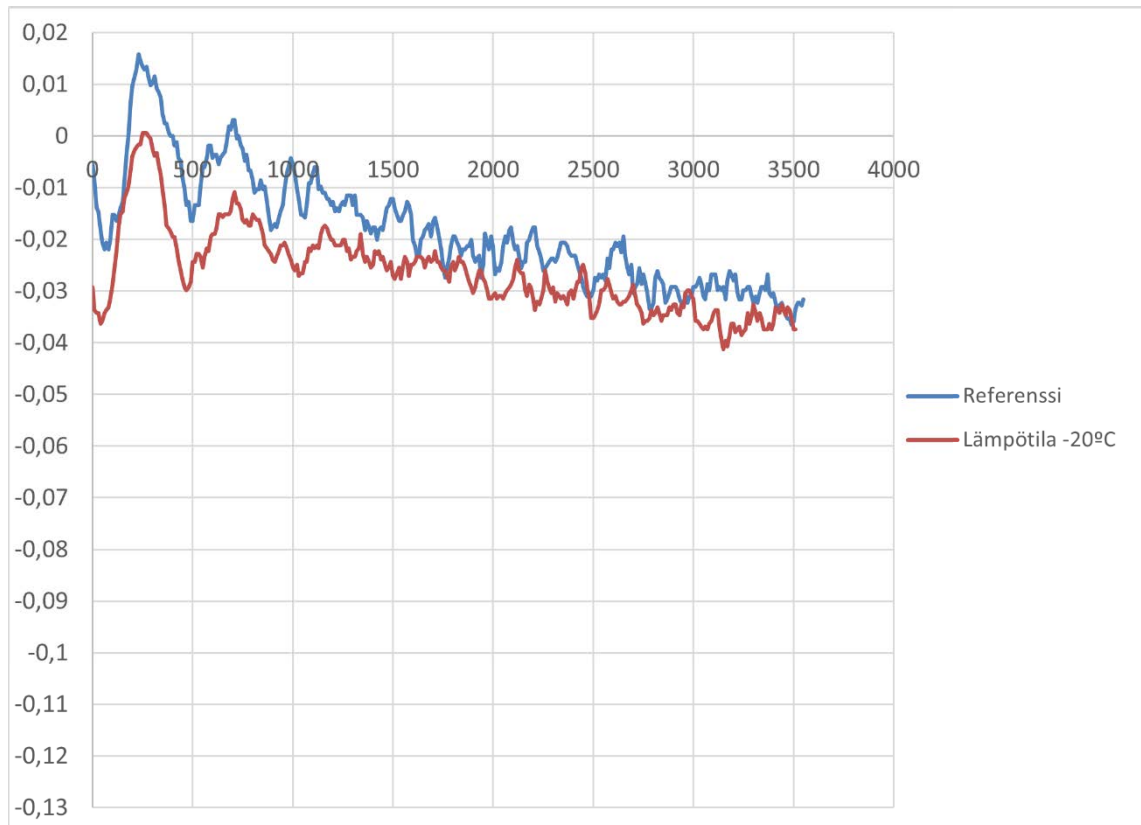
Ensimmäisenä otettiin käsittelyyn $+20\text{ °C}$:n lämpötilamuutos. Kuvasta 7 huomataan, että $+20\text{ °C}$:n lämpötilamuutos vaikuttaa rautapelletin pelkistykseen positiivisesti. Kokeen alussa rautapelletin massassa ei havaita suurta muutosta. Noin 2000 sekunnin jälkeen massa alkaa putoaa voimakkaammin aina 3500 sekuntiin asti. Referenssikokeen lopussa massa on laskenut 0.03 m-\% verran, kun taas $+20\text{ °C}$:n lämpötilamuutoksessa se on laskenut melkein 0.13 m-\% verran.



Kuva 7. $+20\text{ °C}$:n lämpötilamuutos verrattuna referenssiajon massanmuutoskäyrään.

Kuvasta 8 näemme toisen kokeen lämpötilamuutoksen verrattuna referenssiajon massanmuutoskäyrään, kun lämpötilaa on muutettu -20 °C :n verran. -20 °C :n lämpötilamuutuskokeen jälkeen rautapelletin massanmuutoksen pitäisi olla vähän

pienempi kuin referenssiajon jälkeen. Kuvasta 8 huomaamme kuitenkin, että massanmuutos on molempien kokeiden lopussa melkein sama. Massassa ei siis tapahdu muutosta, kun asetamme lämpötilaksi -20°C vähemmän kuin referenssiajossa.



Kuva 8. -20°C :een lämpötilamuutos verrattuna referenssiajon massanmuutuskäyrään.

Molemmista kuvaajista huomaamme myös, että rautapelletin massa heittelee koko kokeen ajan. Tämä johtuu rautapellettien magneettisuudesta. Pellettien esikäsittelyssä todettiin, että jokainen pelletti sisältää jonkin verran magneettiä. Näistä pelleteistä pyrittiin erottamaan mahdollisimman ei-magneettiset pelletit. TG-uuni toimii induktiolla, joten pellettien magneettisuus näkyy käyrissä massan heittelynä.

Molempien kokeiden massanmuutokset ovat niin pieniä verrattuna referenssiajoon, että niillä ei ole merkitystä. Tulimme siihen tulokseen, että kummallakaan $+20^{\circ}\text{C}$: eikä -20°C :n lämpötilamuutoksella ei ole merkitystä rautarikaste-pelletin pelkistysnopeuteen.

Kokeissa määritetylle massanmuutosdatalle tehtiin myös χ^2 -yhteensopivuustesti (Goodness of fit), jonka avulla selvitettiin, ovatko eri kokeista saatujen tulosten väliset erot tilastollisesti merkittäviä. Käytetyllä testillä testattiin, kuinka hyvin mittausaineiston arvot noudattavat tiettyä samaa jakaumaa.

Testissä oletettiin (H_0 -hypoteesi), että ”virheellisissä olosuhteissa” (± 20 °C lämpötila) suoritetusta kokeesta saadut tulokset vastaavat referenssikokeesta saatuja tuloksia ja että tulokset on otettu yhteneväisestä datajoukosta. Tällöin vastaoletuksena (H_1 -hypoteesi), on se, että kokeista saadut tulokset eivät noudata samaa jakaumaa ja niiden välillä on tilastollisesti merkittävä ero.

Testissä käytettiin 5 % riskitasoa ja tuloksena saatiin, että molemmissa tässä työssä tarkastellussa tapauksessa eri kokeista saadut massanmuutostulokset ovat 95 %:n varmuudella samasta jakaumasta. Näin ollen kokeista saatujen tulosten välillä ei voida sanoa olevan tilastollisesti merkittävää eroa, vaikka pieni ero onkin visuaalisesti havaittavissa kuvaajista 1 ja 2.

6 YHTEENVETO

Tavoitteena oli tutkia ja arvioida, miten rautarikastepelletille suoritettavan pelkistyskokeen tuloksiin vaikuttavat mahdolliset poikkeamat kokeen lämpötilassa.

Tavoitteen saavuttamiseksi tehtiin rautapelleille pelkistyskokeita, joissa muutettiin lämpötilaa -20 °C:n ja $+20\text{ °C:n}$ verran. Kokeiden tuloksista havaittiin, että massanmuutoksissa tapahtuvat eivät ole tilastollisesti merkittäviä. Lämpötilan nosto vaikutti jonkin verran tuloksiin.

LÄHDELUETTELO

Metallinjalostajat ry, 2014. Teräskirja. 9. painos. Julkaisupaikka: Metallinjalostajat ry, 116 s. ISBN 978-952-238-121-7 Saatavissa: [Teräskirja \(teknologiateollisuus.fi\)](#)

Sipola, Timo, 2015. Suomen ainoat masuunit siirtyvät hiiliaikaan. YLE. Verkkodokumentti. Saatavissa: <https://yle.fi/uutiset/3-8223777> (Luettu: 1.4.2021)